



PCT/FR2003/003699

REC'D 03 MAY 2004	
WIPO	PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 FEV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>13 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0215849</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>13 DEC. 2002</b> PAR L'INPI		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ANDRIEU Isabelle RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02168 / IA			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) UN PROCEDE POUR AUGMENTER L'HYDROFUGATION DE COMPOSITIONS DE LIANTS HYDRAULIQUES MINERAUX AINSI QUE LES COMPOSITIONS SUSCEPTIBLES D'ETRE OBTENUES PAR CE PROCEDE ET LEURS UTILISATIONS			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6 .	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>13 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0215849</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 02168 / IA	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		ANDRIEU	
Prénom		Isabelle	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11.02.1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 24	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 53 56 54 10	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  ANDRIEU Isabelle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  	

**Un procédé pour augmenter l'hydrofugation de  
compositions de liants hydrauliques minéraux ainsi que  
les compositions susceptibles d'être obtenues par ce  
procédé et leurs utilisations**

5

La présente invention concerne un procédé pour  
augmenter l'hydrofugation de compositions de liants  
hydrauliques minéraux ainsi que les compositions  
susceptibles d'être obtenues par ce procédé et leurs  
10 utilisations dans le domaine de la construction.

15

20

25

Depuis que l'humanité a érigé des habitations  
artificielles, un problème a été la pénétration  
d'humidité dans ces habitations. L'exposition à des  
phénomènes météorologiques tels que la pluie et la  
neige peut être réduite au minimum par une construction  
appropriée, par exemple, des toits avec une saillie  
suffisante. Cependant, cela ne permet pas de contrôler  
l'absorption d'eau par les matériaux de construction  
due à leur action capillaire. Cela peut conduire au  
lessivage des sels, provoquant des dégradations  
irréversibles du ciment et donc l'ensemble du mortier  
composite. La prévention de cet effet requiert que les  
ouvrages de construction soient ensuite recouverts avec  
des émulsions de goudron, des émulsions de bitume,  
émulsions de cire, ou émulsions de paraffine, ou soient  
imprégnés.

L'ajout de carboxylates d'acides gras ayant un contre-  
ion divalent a été proposé dans le document " Mechanical and Physico-chemical properties of hardened  
Portland cement pastes :containing hydrophobic  
5 admixtures ", Part 1 : ZKG International 52 (1999) N°  
12, pages 697-700.

L'ajout d'un ester carboxylique d'acide gras comme  
agent hydrofugeant a également été décrit dans le  
10 document EP 1 193 287.

Cependant tout comme les carboxylates divalents  
d'acides gras, les esters carboxyliques d'acides gras  
décrits dans ce document sont insolubles dans l'eau, ce  
15 qui rend leur mise en œuvre plus difficile pour obtenir  
une bonne dispersion de l'agent hydrofugeant dans les  
compositions aqueuses de matériaux de construction.

En effet, ces composés ne peuvent être introduits dans  
les solutions aqueuses que sous forme de dispersion ou  
20 d'émulsion, ce qui nécessite l'ajout d'un émulsifiant  
ou d'un colloïde protecteur qui nuisent à la propriété  
d'hydrofugation recherchée.

Le besoin existait de trouver un moyen d'introduire un  
25 agent hydrofugeant qui ne présente pas les  
inconvenients décrits ci-dessus, c'est à dire qui soit  
facile à mettre en œuvre notamment pour obtenir une  
bonne dispersion de l'agent dans la composition de  
construction, tout en conservant une bonne efficacité.

La présente invention a donc pour objet un procédé pour augmenter l'hydrofugation d'une composition de liants minéraux hydrauliques caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante d'au moins un sel d'un cation monovalent d'un acide carboxylique à ladite composition.

Les liants hydrauliques sont généralement à base de ciment. Ils peuvent être sous forme de coulis, mortiers ou bétons. Ils sont utilisés par exemple dans les applications suivantes : les ciment-colles carrelage, les mortiers de joint, les enduits monocouches, les systèmes d'isolation thermique extérieure, les enduits de lissage et de ragréage, les colles et enduits pour complexes isolants, les mortiers de réparation, les revêtements d'étanchéité et les coulis de cimentation des puits de pétrole.

Les liants minéraux hydrauliques peuvent être choisis parmi les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux. D'autres composés souvent ajoutés comme additifs au ciment présentent également des propriétés hydrauliques comme les cendres volantes, les schistes calcinés. On peut également citer les pouzzolanes qui réagissent avec la chaux et forment des silicates de calcium.

Ce sel de cation monovalent d'un acide carboxylique peut être représenté par la formule suivante :



Par cation monovalent ( $X^+$ ) on entend notamment les ions des métaux alcalins tels que le sodium, le potassium, le lithium, et les ions contenant un groupe ammonium tels que l'ammonium ainsi que toutes les amines quaternaires.

On préfère un ion de métal alcalin choisi parmi le sodium ou le potassium.

- 10 La chaîne hydrocarbonée du sel d'acide carboxylique  $C_nH_{(2n-1)}$  peut être saturée ou insaturée, et ramifiée ou linéaire. Elle peut également contenir des halogènes, tels que le fluor ou le chlore, et des groupes hydroxyles, des groupes éthers, des groupes thioéthers,
- 15 des groupes esters, des groupes amides, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique, et/ou des groupes carbonyles.

- 20 La longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'acide carboxylique varie entre 4 et 18 atomes de carbone. De préférence la longueur de la chaîne hydrocarbonée est comprise entre 8 et 16 atomes de carbone. De manière encore plus préférentielle la longueur de la chaîne hydrocarbonée est de 12 atomes de carbone ( $n=12$ ).

- 25 Le laurate de sodium et le laurate de potassium sont particulièrement préférés.

- 30 Le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique peut-être incorporé sous forme de poudre solide ou

solubilisé en solution aqueuse dans une quantité suffisante dans la composition de construction.

5 Le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique peut également être pré-mélangé dans une quantité suffisante à une composition de latex redispersable.

Ce deuxième mode de réalisation est préféré.

10 En effet le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique lorsqu'il est utilisé seul peut avoir un caractère irritant. Lorsqu'il est utilisé en pré-mélange avec le latex il n'a plus ce caractère irritant.

15 Dans le cas où on effectue un pré-mélange du sel de cation d'acide carboxylique au latex, il est important de noter que la chaîne hydrocarbonée doit avoir une longueur appropriée pour éviter des augmentations trop fortes de viscosité.

20 Ainsi on préfère utiliser des sels de cation d'acide carboxylique dont la longueur de la chaîne carbonée est inférieure à 18 atomes de carbone. De manière encore plus préférentielle la longueur de la chaîne  
25 hydrocarbonée est de 12 atomes de carbone.

Ce pré-mélange du sel de cation monovalent d'un acide carboxylique et du latex peut être réalisé sous forme d'un mélange de poudre solide d'agent hydrofugeant dans



une quantité suffisante à une composition de poudre de latex redispersable.

5 Il est possible également d'introduire le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique dans une quantité suffisante au latex au cours de la polymérisation ou en post-polymérisation et de sécher ensuite le latex.

10 Il est possible également d'ajouter le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique sous forme de poudre dans la tour d'atomisation du latex c'est à dire au moment du séchage du latex.

15 Parmi toutes ces formes de pré-mélanges possibles on préfère le cas où on mélange une poudre solide du sel de cation monovalent d'un acide carboxylique dans une quantité suffisante à une composition de poudre de latex redispersable.

20 Par quantité suffisante, on entend au sens de l'invention une quantité suffisante pour apporter de une bonne hydrofugation à la composition de construction.

25 Lorsque le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique est ajouté directement à la composition de construction, la quantité suffisante est comprise entre 0,001% et 3% en poids sec du sel de cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids total de  
30 la composition de construction.

De préférence, cette quantité est comprise entre 0,01% et 0,5% en poids sec du sel de cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids total de la composition de construction.

De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 0,03% et 0,15% en poids sec du sel de cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids total de la composition de construction.

Cette quantité suffisante est faible ce qui présente l'avantage d'éviter des phénomènes de retard de prise des liants minéraux hydrauliques additivés.

Lorsque le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique est pré-mélangé sous forme de poudre solide à une composition de poudre de latex redispersable, la quantité suffisante est comprise entre 0,1% à 20% en poids de sel de cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids du latex sec.

De préférence, cette quantité est comprise entre 1% à 10% en poids de sel de cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids du latex sec.

De manière encore plus préférentielle, cette quantité est comprise entre 3% à 7% en poids de sel de cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids du latex sec.

La poudre de latex redispersable utilisée peut être de nature très variée.

Il est particulièrement préféré une composition de latex sous forme de poudre redispersable comprenant :

- 5 au moins un polymère insoluble dans l'eau,  
de 0 à 35 % en poids, par rapport au poids total du polymère, d'au moins un colloïde protecteur,  
de 0 à 30 % en poids, par rapport au poids total du polymère, d'agents anti-mottant, et
- 10 de 0,1 à 20 % en poids, par rapport au poids total du polymère du sel de cation monovalent d'un acide carboxylique.

- Des polymères insolubles dans l'eau adaptés sont des
- 15 homo- ou copolymères qui sont sous la forme de dispersion aqueuse ou qui peuvent être transformés en dispersion aqueuse, et ensuite peuvent être mis sous forme de poudre par séchage par atomisation.

- La taille de particules moyenne de la poudre est de
- 20 préférence de 1 à 1000  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement de 10 à 700  $\mu\text{m}$ , et particulièrement de 50 à 500  $\mu\text{m}$ .

Les polymères insolubles dans l'eau préférés sont obtenus par polymérisation de monomères choisis parmi :

- 25 - les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle,
- 30 éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;

- les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène.

Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, pour former des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères.

A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "Versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en  $C_9-C_{11}$ ), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide (meth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.

On peut notamment choisir au moins 2 monomères copolymérisables de natures différentes pour obtenir un terpolymère.

On peut citer à titre d'exemple un terpolymère de type acétate/versatate/Dibutylmaléate.

On peut également ajouter au monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène au moins un autre monomère choisi dans la liste suivante : l'acrylamide, les acides ou diacides carboxyliques à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique et des sels de ceux-ci, de préférence l'acide vinylsulfonique ou l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS), ou le méthallylsulfonate de sodium.

Ces monomères sont ajoutés en quantité comprise entre 0,05 et 10,0 % en poids, par rapport au poids total des monomères. Ces monomères sont ajoutés au cours de la polymérisation ; ils assurent la stabilité colloïdale du latex.

Généralement, la polymérisation des monomères est mise en oeuvre en émulsion en présence d'un émulsifiant et d'un initiateur de polymérisation.

Les monomères mis en oeuvre peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

Les émulsifiants qui peuvent être utilisés sont des émulsifiants anioniques, cationiques ou non ioniques.

Ils sont généralement employés à raison de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total des monomères.

5

En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre généralement les agents anioniques classiques représentés notamment par les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non.

L'initiateur de polymérisation en émulsion est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de paramenthane, l'hydroperoxyde de tert-butyl, et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium. Il est employé en quantité comprise entre 0,05 et 2 % en poids par rapport au total des monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que le bisulfite ou le formaldéhydesulfoxyrate de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres (dextrose, saccharose), les sels métalliques. La quantité de réducteur utilisé varie de 0 à 3 % en poids par rapport au poids total des monomères.

30

La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 90°C.

On peut utiliser un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3 % en poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels que le N-dodécylmercaptan ou le tertiododécylmercaptan, le cyclohexène, les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone. Il permet de régler la longueur des chaînes moléculaires. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit en cours de polymérisation.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition de latex sous forme de poudre redispersable comprend 0 à 35 % en poids, de préférence 3 à 15 % en poids, de colloïde protecteur, par rapport au poids total du polymère insoluble dans l'eau.

Les colloïdes protecteurs adaptés sont les alcools polyvinyliques et des dérivés de ceux-ci, par exemple les copolymères alcool vinylique-acétate de vinyle, les polyvinylpyrrolidones, les polysaccharides, par exemple les amidons (amylose et amylopectine), la cellulose, le guar, l'acide tragacantique, le dextran, les alginates et leurs dérivés carboxyméthyliques, méthyliques, hydroxyéthyliques, ou hydroxypropyliques, des protéines, par exemple la caséine, les protéines de soja, les gélatines, des polymères synthétiques, par exemple l'acide poly-(méth)acrylique, le poly(méth)acrylamide, les acides polyvinylsulfoniques, et des copolymères solubles dans l'eau de ceux-ci, les mélamine-formaldéhydesulfonates, les naphthalène-formaldéhyde-sulfonates, des copolymères styrène/acide

maléique, et des copolymères éther vinylique-acide maléique. L'alcool polyvinylique est particulièrement préféré en tant que colloïde protecteur pour la polymérisation. Un colloïde protecteur utilisé  
5 particulier est un alcool polyvinylique ayant un degré de polymérisation de 200 à 3500 et ayant un degré d'hydrolyse de 80 à 98 % molaire.

Les agents anti-mottant préférés sont des silicates  
10 d'aluminium, des carbonates de calcium ou de magnésium, ou des mélanges de ceux-ci, des silices, de l'alumine hydratée, de la bentonite, du talc, ou des mélanges de dolomite et de talc, ou de calcite et de talc, du kaolin, du sulfate de baryum, de l'oxyde de titane, ou  
15 du sulfoaluminate de calcium (blanc satin).

La taille de particules des agents anti-mottant est de préférence dans l'intervalle de 0,001 à 0,5 mm.

Lorsque les sels de cations monovalents d'acides  
20 carboxyliques sont ajoutés en cours de polymérisation ou en post-polymérisation, ils se retrouvent dans la phase aqueuse de la polymérisation en émulsion.

La poudre de latex redispersable est préparée de  
25 préférence par séchage par pulvérisation de la dispersion aqueuse de polymère. Ce séchage est effectué dans des systèmes de séchage par pulvérisation conventionnels, en utilisant l'atomisation au moyen de buses liquides simples, doubles ou multiples ou d'un  
30 disque rotatif. La température de décharge choisie est



généralement dans l'intervalle de 50 à 100 °C, de préférence de 60 à 90 °C, suivant le système, la température de transition vitreuse du latex, et le degré de séchage souhaité.

- 5 Afin d'augmenter la stabilité de conservation et l'aptitude à l'écoulement de la poudre de latex redispersable, il est préférable d'introduire un agent anti-mottant dans la colonne de pulvérisation conjointement avec la dispersion aqueuse de polymère,  
10 ce qui résulte en un dépôt préférable de l'agent anti-mottant sur les particules de la dispersion.

- La présente invention a également pour objet une composition de liants minéraux hydrauliques aux  
15 propriétés hydrofugeantes améliorées susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

- La présente invention a également pour objet  
20 l'utilisation de cette composition de liant hydraulique pour augmenter l'hydrofugation des compositions de construction.

- Les compositions de construction peuvent en particulier  
25 être des compositions de revêtement ou des mélanges de construction minéraux pour produire des composants minéraux. Les compositions de revêtement sont utilisées en particulier pour les substrats minéraux. Les compositions de revêtement peuvent être aqueuses, ou

sous forme de poudre. De préférence elles sont sous forme de poudre.

Des exemples de compositions de revêtement sont les peintures minérales, les peintures à la chaux, les  
5 peintures au silicate, les peintures en émulsion à la chaux, les peintures en émulsion au silicate, les couches de fond, les crépis, par exemple des crépis minéraux et des crépis à silicate, des revêtements à charge élevée à base de dispersions, des charges  
10 appliquées à la brosse, des compositions de renforcement, des composés enduits à la truelle, et des colles à carrelage, des enduits monocouches et également des mortiers, par exemple des mortiers d'étanchéité, des mortiers pour systèmes d'isolation  
15 thermique extérieure ou des mortiers de joint.

Pour les besoins de la présente invention, des mélanges de construction minéraux sont l'un quelconque des  
20 mélanges bruts qui peuvent être utilisés pour produire des composants minéraux qui sont eux-mêmes utilisés dans des ouvrages de génie civil, et font partie des ouvrages de génie civil, en particulier s'ils sont exposés aux intempéries ou requièrent un autre type d'hydrofugation.

25 Des exemples de composants sont des briques préfabriquées et des dalles de toiture en béton, des panneaux de béton à charge fibreuse, et également d'autres produits finis ou composants isolants.

Les mélanges de construction minérale peuvent être  
30 composés de béton, chaux, ciment, sable quartzeux,

minéraux d'argile, tels que le silicate de calcium, béton poreux, briques, ou sinon de mélanges de construction à base de fibres dans lesquels les fibres sont des fibres naturelles ou des fibres synthétiques.

5 Des fibres naturelles adaptées sont des fibres minérales, telles que la laine de roche, les fibres de quartz, ou les fibres céramiques, ou des fibres végétales, telles que la cellulose. Des exemples des fibres de cellulose sont les fibres de jute, les fibres  
10 de noix de coco, et les fibres de chanvre, ou les fibres dérivées de papier, carton, ou papier recyclé. Des exemples de fibres synthétiques adaptées sont les fibres de verre, les fibres polymères, et les fibres de carbone.

15 En dehors des constituants minéraux, les compositions de construction minérale peuvent également comprendre des additifs organiques, par exemple des éthers de cellulose ou des plastifiants. D'autres additifs organiques qui peuvent être utilisés dans les  
20 compositions de construction minérales sont connus de l'homme du métier.

Les quantités de compositions de liants minéraux hydrauliques aux propriétés hydrofugeantes améliorées  
25 généralement utilisées dans les compositions de construction sont comprises entre 0,01 et 80 % en poids.

Les quantités de compositions de liants minéraux hydrauliques aux propriétés hydrofugeantes améliorées  
30

préférentiellement utilisées dans les compositions de mortier sont comprises entre 30 et 50 % en poids.

5 L'invention est décrite de manière détaillée ci-dessous à l'aide d'exemples, mais n'est pas limitée à ceux-ci. Les proportions et pourcentages indiqués dans les exemples sont en poids sauf indication contraire.

### Exemples

#### **Exemple 1**

10 Un latex acétate/versatate VeoVa10 (70/30) stabilisé par de l'alcool polyvinylique est mélangé avec un sel de cation monovalent d'un acide carboxylique selon les différents procédés décrits ci-dessous :

#### **Procédé 1 :**

15 Le latex est utilisé sous la forme d'une émulsion à 50 % d'extrait sec dans laquelle est introduite sous agitation un sel de cation monovalent d'un acide carboxylique en poudre. Deux additifs sont comparés :  
20 du laurate de sodium (pureté 99%) et du stéarate de sodium (pureté 98%). Des échantillons contenant des taux variables d'additifs sont étudiés.

Tableau 1

Nomenclature	Composition
« Procédé 1 - témoin »	100 parts d'émulsion de latex
« Procédé 1 - Laurate de sodium 3% »	100 parts d'émulsion de latex 1,5 parts de poudre de laurate de sodium
« Procédé 1 - Laurate de sodium 5% »	100 parts d'émulsion de latex 2,5 parts de poudre de laurate de sodium
« Procédé 1 - Laurate de sodium 10% »	100 parts d'émulsion de latex 5 parts de poudre de laurate de sodium
« Procédé 1 - Stéarate de sodium 3% »	100 parts d'émulsion de latex 1,5 parts de poudre de stéarate de sodium
« Procédé 1 - Stéarate de sodium 5% »	100 parts d'émulsion de latex 2,5 parts de poudre de stéarate de sodium
« Procédé 1 - Stéarate de sodium 10% »	100 parts d'émulsion de latex 5 parts de poudre de stéarate de sodium

Pour tous les échantillons contenant du laurate de sodium, le mélange obtenu est un liquide laiteux fluide. En revanche, ceux fabriqués avec du stéarate de sodium présentent un seuil d'écoulement important et ne coulent pas lorsque l'échantillon est renversé. Cet exemple montre l'avantage lié à l'utilisation de sels d'acides gras fortement solubles, dont la taille de la chaîne hydrocarbonée est voisine de ou inférieure à  $C_{12}$ .

10

## Procédé 2

Un latex acétate/versatate VeoVal0 (70/30) stabilisé par de l'alcool polyvinylique est mélangé avec une solution de laurate de sodium (pureté 95%) de concentration 20%. La solution est portée à une température de 50°C puis introduite sous agitation dans le latex dans les proportions suivantes (voir tableau 2) :

20        100 parts d'émulsions de latex

12,5 parts de solution de laurate de sodium

Le mélange est ensuite dilué de telle sorte que l'extrait sec soit de 43,5 %, puis atomisé à l'aide d'un atomiseur de type Niro Major dans les conditions suivantes :

25

Température d'entrée : 125 °C

Température de sortie : 67°C

Débit : 27 l/heure

L'atomisation a lieu en présence de kaolin utilisé comme agent anti-mottant. La quantité de kaolin introduite représente une fraction massique de 14%.

5

Tableau 2

Nomenclature	Composition
« Procédé 2 - Témoin »	100 parts d'émulsion de latex atomisées en présence de 14,7 parts de kaolin
« Procédé 2 - Laurate de sodium 5% »	100 parts d'émulsion de latex 12,5 parts de solution de laurate de sodium atomisées en présence de 14,7 parts de kaolin

## Procédé 3

On réalise le mélange suivant :

- 10 • Une poudre de latex acétate/versatate VeoVa10 (70/30) stabilisé par de l'alcool polyvinylique et atomisé en présence de 14% de kaolin (fraction massique). Granulométrie : D50=78  $\mu\text{m}$ .
- 15 • Une poudre de laurate de sodium (pureté 95%). Granulométrie : D90 = 500  $\mu\text{m}$

A l'aide d'un mélangeur de type Turbulat sur une quantité totale de matière de 1 kg. La durée de l'opération de mélange est de 30 min.

Tableau 3

Nomenclature	Composition
« Procédé 3 - Témoin »	100 parts de poudre de latex
« Procédé 3 - Laurate de sodium 5% »	100 parts de poudre de latex 5 parts de poudre de laurate de sodium

**Exemple 2**

- 5 On prépare une formule de mortier (charges siliciques) ayant la composition suivante :

**Formule 1**

	SABLE BE 01	: 62,450 parts
10	Ciment gris CEM I N CE CP2 NF	: 35,000 parts
	Ternal RG	: 1 part
	Chaux de BORAN	: 0,5 parts
	Culminal C8350	: 0,05 parts
	Polymère	: 1 part

15

- On entend par « polymère » un latex acétate/versatate VeoVal0 (70/30) stabilisé par de l'alcool polyvinylique. Dans les essais de l'exemple 2, le latex est utilisé sous la forme d'une émulsion ayant un
- 20 extrait sec de 50% et préparée selon le procédé 1 décrit dans l'exemple 1. Les proportions indiquées plus haut font référence à la masse sèche de latex contenue dans l'émulsion. L'eau qui l'accompagne est prise en compte dans l'eau de gâchage. Le taux de gâchage est de
- 25 18%.



Dans cet exemple, on compare 2 additifs hydrofugeants selon l'invention : le laurate de sodium (n=12) et du stéarate de sodium (n=18).

5 Les mortiers sont gâchés puis introduits dans des moules cylindriques (50 g de mortier). L'ensemble est placé dans une enceinte dont l'humidité relative et la teneur en CO<sub>2</sub> sont contrôlées par une solution de  
10 bromure de sodium à sursaturation contenant 1M de soude. Les échantillons sont démoulés après 1 jour de conditionnement ; puis, après 7 jours de conditionnement, la face courbe des cylindres est enduite d'un mélange de paraffine. Les échantillons sont ensuite mis en contact avec de l'eau désionisée  
15 par une leur face plane. L'eau pénètre par capillarité dans les cylindres, qui sont pesés après 30 minutes et 240 minutes. La masse d'eau ayant pénétré est rapportée à la surface des cylindres en contact avec l'eau et divisée par la racine carrée du  
20 temps de contact (unité =  $g/m^2/\sqrt{h}$ ).

Séparément, sur des échantillons qui n'ont pas été mis en contact avec de l'eau, on dépose une goutte d'eau de volume 15  $\mu$ l et on note le temps nécessaire pour que la goutte pénètre dans le mortier durci.

25 Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4. Ils mettent en évidence le caractère hydrofugeant des additifs et les meilleures performance à taux identique du laurate de sodium comparé au stéarate de  
30 sodium. Pour le laurate de sodium, les données

concernant le temps de pénétration d'une goutte d'eau confirment les résultats de reprise d'eau par capillarité.

5

Tableau 4

Polymère	Reprise d'eau à 30 min ( $g/m^2/\sqrt{h}$ )	Reprise d'eau à 240 min ( $g/m^2/\sqrt{h}$ )	Temps de pénétration d'une goutte d'eau (s)
« Procédé 1 - témoin »	469	435	162
« Procédé 1 - Laurate de sodium 3% »	218	242	1920
« Procédé 1 - Laurate de sodium 5% »	151	125	2400
« Procédé 1 - Laurate de sodium 10% »	148	121	>2400
« Procédé 1 - Stéarate de sodium 3% »	273	330	
« Procédé 1 - Stéarate de sodium 5% »	352	435	
« Procédé 1 - Stéarate de sodium 10% »	235	292	

**Exemple 3**

On prépare une formule de mortier (charges à base de carbonate de calcium) ayant la composition suivante :

**Formule 2**

DURCAL 65 : 61,450 parts

Ciment gris CEM I N CE CP2 NF : 35,000 parts

Ternal RG : 1 part

Chaux de BORAN : 0,5 parts

Culminal C8350 : 0,05 parts

Polymère : 2 parts

On entend par « polymère » un latex acétate/versatate VeoVal0 (70/30) stabilisé par de l'alcool polyvinylique. Dans les essais de l'exemple 3, le latex est utilisé sous la forme d'une émulsion ayant un extrait sec de 50% et préparée selon le procédé 1 décrit dans l'exemple 1. Les proportions indiquées plus haut font référence à la masse sèche de latex contenue dans l'émulsion. L'eau qui l'accompagne est prise en compte dans l'eau de gâchage. Le taux de gâchage est de 28%.

Les tests pratiqués sont identiques à ceux décrit dans l'exemple 2.

Tableau 5

Polymère	Reprise d'eau à 240 min ( $g/m^2/\sqrt{h}$ )	Temps de pénétration d'une goutte d'eau (s)
« Procédé 1 - témoin »	804	221
« Procédé 1 - Laurate de sodium 5% »	221	1204

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5.

- 5 Ils montrent que le caractère hydrofugeant du polymère « Procédé 1 - Laurate de sodium 5% » est apparent également dans une formule comportant des charges de type carbonate de calcium.

#### 10 Exemple 4

- On prépare des formules de mortier selon les compositions décrites dans les exemples 3 et 4 (formule 1 et formule 2). Le polymère introduit dans ces  
15 formulations correspond aux préparations décrites dans l'exemple 1 (procédé 2 et procédé 3).

- Les mortiers sont gâchés puis versés dans des moules normalisés de dimension 4\*4\*16 cm et passés sur une table à choc. Ils sont démoulés le lendemain puis  
20 placés dans une salle conditionnée à 23°C et 55% d'humidité relative. Une semaine après la fabrication du mortier, ils sont enduits de paraffine sur 4 de

leurs faces formant une couronne et incluant les 2 faces carrées. Les échantillons sont ensuite trempés par une de leur face libre dans de l'eau désionisée. La quantité d'eau reprise par capillarité est mesurée par une pesée après 30 min et 240 min.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 6 et 7. On constate sur cet exemple que les procédés 2 et 3 pour la préparation de latex ayant un caractère hydrofugeant selon l'invention permettent de limiter de façon significative la reprise d'eau par capillarité. L'effet est observé dans 2 formules comportant des charges minérales de nature chimique différente (sable siliceux et carbonate de calcium).

Tableau 6

<u>Formule 1</u>		
Polymère	Reprise d'eau à 30 min (g)	Reprise d'eau à 240 min (g)
« Procédé 2 - Témoin »	4,9	10,3
« Procédé 2 - Laurate de sodium 5% »	4,6	8,0
« Procédé 3 - Laurate de sodium 5% »	3,2	6,5

Tableau 7

<u>Formule 2</u>		
Polymère	Reprise d'eau à 30 min (g)	Reprise d'eau à 240 min (g)
« Procédé 2 - Témoin »	15,3	33,6
« Procédé 2 - Laurate de sodium 5% »	9,3	17,3
« Procédé 3 - Laurate de sodium 5% »	8,4	20,5

**REVENDICATIONS**

1. Procédé pour augmenter l'hydrofugation d'une composition de liants minéraux hydrauliques caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante d'au moins un sel d'un cation monovalent d'un acide carboxylique à ladite composition.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le sel d'un cation monovalent d'un acide carboxylique est incorporé sous forme d'une poudre à la composition de liants minéraux hydrauliques.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la quantité suffisante est comprise entre 0,001% et 3% en poids sec du sel d'un cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids total de la composition.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la quantité suffisante est comprise entre 0,01% et 0,5% en poids sec du sel d'un cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids total de la composition.
5. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la quantité suffisante est comprise entre 0,03% et 0,15% en poids sec du sel d'un cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids total de la composition.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le sel d'un cation monovalent d'acide carboxylique est mélangé à une composition de latex avant son ajout dans la composition de liant hydraulique.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la quantité du sel d'un cation monovalent d'un acide carboxylique par rapport au poids total de latex sec est comprise entre de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids du latex sec.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique est ajouté sous forme de poudre à la composition de latex sous forme de poudre redispersable.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique est ajouté sous forme de poudre ou de solution à la composition de latex sous forme de dispersion aqueuse au cours de la polymérisation ou à la fin de la polymérisation.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que le sel de cation monovalent d'un acide carboxylique est ajouté sous



forme de poudre à la composition de latex au cours du séchage par atomisation du latex.

11. Procédé selon l'une quelconque des  
5 revendications 6 à 10, dans lequel la composition de latex comprend  
au moins un polymère insoluble dans l'eau,  
de 0 à 35 % en poids, par rapport au poids total du  
polymère, d'au moins un colloïde protecteur,  
10 de 0 à 30 % en poids, par rapport au poids total du  
polymère, d'agents anti-mottant, et  
de 0,1 à 20 % en poids, par rapport au poids total du  
polymère, d'au moins un sel d'un cation monovalent d'un  
acide carboxylique.

15

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en  
ce que le polymère insoluble dans l'eau est obtenu par  
polymérisation de monomères choisis parmi :

- les esters vinyliques et plus particulièrement  
20 l'acétate de vinyle ;
- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le  
groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par  
exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle,  
éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
- 25 - les monomères vinylaromatiques en particulier le  
styrène.

Ces monomères pouvant être copolymérisés entre eux ou  
avec d'autres monomères à insaturation éthylénique,  
pour former des homopolymères, des copolymères ou des  
30 terpolymères.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les monomères sont copolymérisés avec d'autres monomères à insaturation éthylénique choisis parmi l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène; les  
5 esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "Versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en  $C_9-C_{11}$ ), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides  
10 insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes,  
15 les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide (meth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides  
20 maléique, fumarique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que on ajoute aux monomères copolymérisables avec  
25 l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène au moins un autre monomère choisi dans la liste suivante : l'acrylamide, les acides ou diacides carboxyliques à insaturation éthylénique, de préférence  
30 l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique et des sels de ceux-ci, de préférence l'acide vinylsulfonique ou

l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS),  
ou le méthallylsulfonate de sodium.

5 15. Procédé selon la revendication 11, dans lequel les  
agents anti-mottant utilisés comprennent sont des  
silicates d'aluminium, des carbonates de calcium ou de  
magnésium, ou des mélanges de ceux-ci, des silices, de  
l'alumine hydratée, de la bentonite, du talc, ou des  
10 mélanges de dolomite et de talc, ou de calcite et de  
talc, du kaolin, du sulfate de baryum, de l'oxyde de  
titane, ou du sulfoaluminate de calcium (blanc satin).

15 16. Procédé selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 15, dans lequel le sel d'un cation  
monovalent d'un acide carboxylique utilisé a la formule  
 $C_nH_{(2n-1)}OO^-X^+$  dans laquelle  $n = 4$  à 18 et X est choisi  
parmi le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium,  
ou les amines quaternaires.

20 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel  $n =$   
8 à 16.

18. Procédé selon l'une quelconque des  
revendications 16 ou 17, dans lequel  $n=12$ .

25 19. Procédé selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 18, dans lequel le sel d'un cation  
monovalent d'un acide carboxylique est choisi parmi le  
laurate de sodium et/ou le laurate de potassium.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel la chaîne hydrocarbonée du sel d'acide carboxylique contient des halogènes, des groupes hydroxyle, des groupes éther, des groupes thioéther, des groupes ester, des groupes amide, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique, et/ou des groupes carbonyle.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que le liant hydraulique est choisi parmi les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux, les cendres volantes, les schistes calcinés ou les pouzzolanes.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée en ce que le liant hydraulique est choisi parmi les ciments.
23. Produit susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.
24. Utilisation du produit selon la revendication 23 dans des coulis, mortiers ou bétons.
25. Utilisation du produit selon la revendication 23 dans les ciment-colles carrelage, les mortiers de joint, les enduits monocouches, les systèmes d'isolation thermique extérieure, les enduits de

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel la chaîne hydrocarbonée du sel d'acide carboxylique contient des halogènes, des groupes hydroxyle, des groupes éther, des groupes thioéther, des groupes ester, des groupes amide, des groupes carboxy, des groupes acide sulfonique, des groupes anhydride carboxylique, et/ou des groupes carbonyle.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que le liant hydraulique est choisi parmi les ciments.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée en ce que le liant hydraulique est choisi parmi les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux.
23. Produit susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.
24. Utilisation du produit selon la revendication 23 dans des coulis, mortiers ou bétons.
25. Utilisation du produit selon la revendication 23 dans les ciment-colles carrelage, les mortiers de joint, les enduits monocouches, les systèmes d'isolation thermique extérieure, les enduits de

lissage et de ragréage, les colles et enduits pour complexes isolants, les mortiers de réparation, les revêtements d'étanchéité et les coulis de cimentation des puits de pétrole.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235°02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

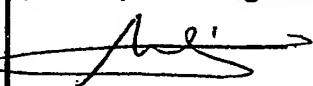
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

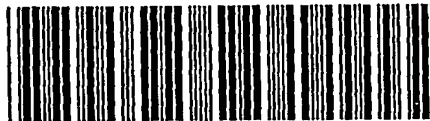
DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 02168 / IA	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 15849	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) UN PROCEDE POUR AUGMENTER L'HYDROFUGATION DE COMPOSITIONS DE LIANTS HYDRAULIQUES MINERAUX AINSI QUE LES COMPOSITIONS SUSCEPTIBLES D'ETRE OBTENUES PAR CE PROCEDE ET LEURS UTILISATIONS			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA CHIMIE 26, Quai Alphonse Le Gallo  92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CASTAING	
Prénoms		Jean-Christophe	
Adresse	Rue	30, rue Pradier	
	Code postal et ville	75019	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BAKER	
Prénoms		Gary	
Adresse	Rue	56 Glenmore Drive Failsworth	
	Code postal et ville		M35 9HP MANCHESTER
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		JOST	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	67, rue Etienne Richerand	
	Code postal et ville	69003	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
 ANDRIEU Isabelle			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application

PCT/FR2003/003699





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**